

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

46/6
10/725,860
3)

(11)Publication number : *AF* 56-156674

(43)Date of publication of application : 03.12.1981

(51)Int.Cl.

H01M 6/18

(21)Application number : 55-047512

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 12.04.1980

(72)Inventor : IMAI ATSUO
MIYAMURA MASATAKA
TOMURA SHINYA
MATAKE SHIGERU

(54) SOLID BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thin battery, by using a lithium nitride thin film formed by a specific method as solid electrolyte and lithium as negative active material.

CONSTITUTION: Lithium is used for negative active material, a lithium nitride thin film formed by evaporation or sputtering for solid electrolyte, and a tungsten bronze type compound such as tungsten trioxide, molybdenum trioxide, vanadium pentaoxide, 3.8 vanadium oxide, into which compounds lithium ions penetrated, for positive active material, and these elements are laminated in this order to form a battery. The thickness of the solid electrolyte thin film is 0.03-0.5µm, evaporation is conducted in an atmosphere of nitrogen of 10-4-10-5 Torr, and sputtering in an atmosphere of nitrogen and argon of 10-4-10-5 Torr. A lithium thin film formed by evaporation or sputtering is preferably used as the negative electrode, and a sintered polycrystalline material or thin film formed by evaporation or sputtering as the positive electrode. Thus a thin battery with thin laminated layers can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—156674

⑬ Int. Cl.³
H 01 M 6/18

識別記号

庁内整理番号
6821—5H

⑭ 公開 昭和56年(1981)12月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 固体電池

⑯ 特 願 昭55—47512

⑰ 出 願 昭55(1980)4月12日

⑱ 発 明 者 今井淳夫
川崎市幸区小向東芝町1番地東
京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑲ 発 明 者 宮村雅隆
川崎市幸区小向東芝町1番地東
京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑱ 発 明 者 戸村真也
川崎市幸区小向東芝町1番地東
京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑲ 発 明 者 眞竹茂
川崎市幸区小向東芝町1番地東
京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑳ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社
川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁理士 津国肇

明 細 書

1. 発明の名称

固体電池

2. 特許請求の範囲

1. それぞれが固体の正極活物質、固体電解質、負極活物質をこの順序で積層して成る固体電池において、負極活物質が金属リチウム、電解質が蒸着法あるいはスパッタ法にて形成した窒化リチウムの薄膜であることを特徴とする固体電池。

2. 正極活物質が、三酸化タングステン、三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、三・八酸化バナジウム、これら上記化合物にリチウムイオンが侵入して成るタングステンブロンズ型化合物から選ばれた少くとも1種の化合物である特許請求の範囲第1項記載の固体電池。

3. 負極活物質が蒸着法あるいはスパッタ法で形成された金属リチウムの薄膜である特許請求の範囲第1項記載の固体電池。

4. 正極活物質が^{焼結多結晶粉末または}蒸着法あるいはスパッタ法

で形成した三酸化タングステン、三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、三・八酸化バナジウムおよびこれら上記化合物にリチウムイオンが侵入して成るタングステンブロンズ型化合物から選ばれた少くとも1種の化合物の薄膜である特許請求の範囲第1～8項記載の固体電池。

5. 窒化リチウムの膜厚が0.03～0.5 μmの範囲内にある特許請求の範囲第1～4項記載の固体電池。

8. 発明の詳細な説明

本発明は、新規な固体電池に関する。

近時、半導体集積回路およびその応用技術の発達に伴い、電流値は最少でも小型で長時間の作動が可能な信頼性の高い電池への要望が高まっている。

このため、イオン導電率の大きい固体電解質と固体の正極活物質および負極活物質とを組合せて成る固体電池は、電解質が溶液の電池と比較して液洩れの恐れが全くなく高い信頼性を有

するため注目を集めている。

この固体電池は、正極活物質、固体電解質、負極活物質をこの順序で積層して成る素電池を一对の電極集電体で挟持した構造を有している。

したがって、形状が小型の、とりわけその厚みが薄い固体電池を得るためには、これらの正極活物質、固体電解質あるいは負極活物質の層厚を極めて薄く、例えば薄膜状に形成することが望ましい。

また、固体電池の起電力を高めるために、リチウムを含む電池反応においては高い起電力が得られるので、負極活物質として金属リチウムを用いることが好ましい。

その場合、酸金属リチウムに隣接する固体電解質は、酸負極で発生するリチウムイオンを迅速かつ多量に正極活物質に向け輸送する媒体であるので、そのリチウムイオン導電率の大きいことが求められる。

通常、リチウムイオン導電性の固体電解質としては、例えば、リチウム-βアルミナ(Li-

βAl₂O₃)、ヨウ化リチウム(LiI)とαアルミナ(αAl₂O₃)の混合粉末あるいは鹽化リチウム(Li₂N)などが知られている。

このうち、Li-βAl₂O₃は常温で $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ という比較的大きいリチウムイオン導電率を有しているが、これは単結晶あるいは焼結体としてのみ存在し、蒸着法あるいはスパッタ法によるその薄膜形成が極めて困難である。このため、Li-βAl₂O₃を固体電解質として用いた場合、得られる固体電池を薄膜化することができない。

また、LiIとαAl₂O₃の混合粉末は、粉末であるため、前記のLi-βAl₂O₃の場合と同様に薄膜化することが困難であると同時に、そのリチウムイオン導電率も $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ と小さい。

一方、鹽化リチウムは、六方晶系のイオン結晶構造を有し、~~粉末で、それを蒸着法あるいは~~
又膜および電極による明確な回折線が認められず単晶質と見られるが、スパッタ法で形成した薄膜は、[△]そのリチウムイオン導電率が $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ と前記のLi-βAl₂O₃とほぼ同等の値を有している。

本発明者らは、上記のような鹽化リチウムの特性に着目し、該鹽化リチウムを固体電解質とする固体電池に関し鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

本発明の目的は、蒸着法あるいはスパッタ法で形成した鹽化リチウムの薄膜を固体電解質とする極めて薄い固体電池の形成にある。

すなわち、本発明は、それぞれが固体の正極活物質、固体電解質、負極活物質をこの順序で積層して成る固体電池において、負極活物質が金属リチウム、固体電解質が蒸着法あるいはスパッタ法で形成した鹽化リチウムの薄膜である固体電池を提供することである。

本発明において、鹽化リチウムの薄膜は、正極活物質あるいは負極活物質の上に蒸着法あるいはスパッタ法によつて形成される。蒸着法は、通常、 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{Torr}$ の真空雰囲気中、またスパッタ法は $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{Torr}$ の真空とアルゴンの混合雰囲気中で行なわれるのが好ましい。

また、形成される鹽化リチウムの薄膜の厚み

は、 $0.03 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲内に設定されることが好ましい。該厚みが $0.5 \mu\text{m}$ を越えると、該薄膜表面の平滑性の低下、剝離し易くなるなどの不都合な事態が生ずるとともに電池全体の薄膜化の点からしても好ましくはない。また $0.03 \mu\text{m}$ 未満になると、形成された薄膜にピンホールが多数生じて該ピンホールを介する正極活物質と負極活物質(金属リチウム)との短絡現象が起り易くなり、また製造工程が極めて複雑なものとなる。

本発明に用いる正極活物質としては、通常の固体電池に用いる二酸化マンガン(MnO₂)、二酸化鉛(PbO₂)なども適用できるが、三酸化タングステン(WO₃)、三酸化モリブデン(MoO₃)、五酸化バナジウム(V₂O₅)、三・八酸化バナジウム(V₂O₄)、これら上記化合物にリチウムイオンが侵入して成るタングステンブロンズ型化合物、すなわち、 Li_xWO_3 、 Li_xMoO_3 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ の少なくとも1種の化合物を[△]用いることが好ましい。
の少なくとも1種の化合物を△をその電極に用いることは8頁以上の混合

これらの化合物は、負極活物質(金属リチウ

ム) から供給されるリチウムイオンを受容することができる。とくに WO_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 、あるいは V_2O_5 などの酸化物は、リチウムイオンを受容してリチウムに関するタングステンブロンズ型化合物と呼ばれる不定比化合物 (Li_xWO_3 、 Li_xMoO_3 、 $Li_xV_2O_5$ 、および $Li_xV_2O_5$: 指数 x は受容されたリチウムのモル数を表わす。) を形成する。この時、上記の酸化物は、リチウムイオンを受容しても、その格子結晶の膨張あるいは変形等の現象 ^{は極めて小さい} ~~を起さない~~ ため、形状的には安定しており得られる固体電池の機械的な歪あるいは破壊等の事態を招くことがない。

正極活物質としてタングステンブロンズ型化合物を単独あるいは他の化合物と混合した状態で用いる場合、該正極活物質のリチウムイオン受容能力を低下させないために、指数 x が 0.2 以下のものを使用することが好ましい。

これらの正極活物質は、粉末状で用いてもよいが、固体電池を薄型化するという目的からすると、蒸着法あるいはスパッタ法で薄膜として

固体上に形成することが最も好ましく、また必要に応じて焼結した板状多結晶体を基板と兼ねて用いてもよい。

本発明においては、負極活物質として金属リチウムを用いる。該金属リチウムは薄い板状、粉末集合体または蒸着法あるいはスパッタ法で形成した薄膜などの諸形態で用いることができるが、薄型化という目的からして、薄膜状で用いることが好ましい。

以下に本発明を実施例に基づいて説明する。

実施例 1.

表面に金メッキを施した銅板 4 枚の上に、それぞれ、三酸化タングステン、三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、および三・八酸化バナジウムの 1 μm の薄膜をスパッタ法で形成した。スパッタ条件は、 10^{-4} Torr のアルゴンと窒素の混合雰囲気、18.5 MHz の高周波印加であつた。

ついで、上記酸化物の薄膜の上に、 10^{-4} Torr の超高真空中で塩化リチウムを蒸着し、0.5 μm の塩化リチウム薄膜を積層形成した。さらに同一の条件下で、該塩化リチウム薄膜の上には金属リチウムを蒸着し、約 0.2 μm の薄膜を積

層形成した。

得られた固体電池の銅板と金属リチウム層との間の電圧を測定したところ、それぞれ 2.2 V、2.3 V、2.4 V および 2.4 V であつた。

これらに、それぞれ 2 M Ω の外部負荷を接続して電圧を測定したところ、1.7 V、1.8 V、2.0 V および 1.9 V の値を示し、放電が可能であつた。

実施例 2.

金メッキを施した 1 枚の銅板の上に実施例 1 と同様スパッタ法で三酸化タングステンの薄膜 (1 μm) を形成した。この上に、 10^{-4} Torr アルゴンと窒素の混合雰囲気下、18.5 MHz の高周波によるスパッタ法で塩化リチウムの薄膜を 0.4 μm 積層形成し、さらにこの上に同一条件下のスパッタ法で金属リチウムの薄膜 0.2 μm を積層形成した。

得られた固体電池の銅板と金属リチウム層との間の電圧は 2.1 V、2 M Ω の外部負荷を接続した時の電圧は 1.6 V であつた。